

001780032

WPI Acc No: 1977-01170Y/197701

Water and oil repellent for paper treatment - contains copolymer prepd.
from monomer contg. perfluoro alkyl gp., vinylidene chloride, and
N-methylol (meth)acrylamide

Patent Assignee: ASahi GLASS CO LTD (ASAG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 51133511	A	19761119				197701 B

Priority Applications (No Type Date): JP 7554729 A 19750512

Abstract (Basic): JP 51133511 A

The title agent is capable of imparting satisfactory water-and-oil repellency even to sized paper. Its active ingredient is a copolymer contg., as the constituents, (a) at least 35 wt. % of a polymerisable monomer contg. 3-20C perfluoroalkyl gp. (e.g., acrylate ester CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂OCOCH₂); (b) 35-60 wt. % of vinylidene chloride; and (c) 0.5-5 wt. % of N-methylol (meth)acrylamide.

Title Terms: WATER; OIL; REPEL; PAPER; TREAT; CONTAIN; COPOLYMER;
PREPARATION; MONOMER; CONTAIN; ALKYL; GROUP; VINYLIDENE; CHLORIDE; N;
METHYLOL; METHO; ACRYLAMIDE

Derwent Class: A14; A97; F09

International Patent Class (Additional): C09K-003/18; D21H-001/40

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-D04A; A04-E07; A04-E10; A12-B03; F05-A06B;
F05-A06C

Polymer Fragment Codes (PF):

001 010 034 04- 062 063 064 071 074 076 079 081 085 086 090 28& 442 477
532 533 534 535



特 許 願

昭和50年5月12日

特許庁長官 斉藤英雄 殿

1. 発明の名称



紙用撥水撥油剤

2. 発明者

住所(居所) 神奈川県横浜市神奈川区栗田谷62
氏名 林 孝 雄 (ほか1名)

3. 特許出願人

住所(居所) 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号
名称(氏名) (004) 旭硝子株式会社
代表者 山下 秀 明

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町5番地5号
第二岡田ビル 電話(504) 1894番
氏名 亦理士(7176) 明 (ほか1名)

方式
審査

50-54733

明 細 書

1. 発明の名称

紙用撥水撥油剤

2. 特許請求の範囲

炭素数3〜20個のパーフルオロアルキル基を含有する重合し得る化合物を少なくとも35重量%、塩化ビニリデンを35〜60重量%及びγ-メチロールアクリルアミド又はγ-メチロールメタクリルアミドを0.5〜5重量%の割合で単位として含む共重合体よりなる紙用撥水撥油剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、紙用撥水撥油剤に関し、更に詳しく言えば、パーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物、塩化ビニリデン及びγ-メチロールアクリルアミド又はメタクリルアミドを特定割合で形成単位として含む共重合体よりなる、サイズ剤の影響を受けにくく更に撥水性をも付与し得る紙用撥水撥油剤に関するものである。

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-133511

④ 公開日 昭51.(1976)11.19

② 特願昭 50-54729

② 出願日 昭50.(1975)5.12

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

7107 47
7003 4A
7003 4A

⑤ 日本分類

39 D21
13(9)E11
13(9)E2

⑤ Int.Cl?

D21H 1/40
C09K 3/18

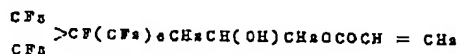
従来より、パーフルオロアルキル基を含有するアクリル酸又はメタクリル酸エステルのような化合物の重合体或いはこれとアクリル酸エステル、無水マレイン酸、クロロブレン、ブタジエン、メチルビニルケトンのような他の重合し得る化合物との共重合体が撥水撥油性を有することが知られており、紙用撥水撥油剤としての用途が提案されている。而して、パーフルオロアルキル基含有のリン酸エステルなどにより紙を処理して、撥油性を付与することも提案されている。

然るに、従来市販されている紙用撥油剤には、次の様な欠点が見られる。即ち、通常は前記の如きリン酸エステルのような水溶性化合物が採用されているために、紙に撥水性を付与することが出来ない。更に重要な欠点は、サイズ剤が共存する場合に撥油性が著しく低下することである。従つて、市販の紙用撥油剤による場合には、原紙として特種な超サイズ紙が必要となり、サイズ紙には適用が困難である。

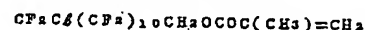
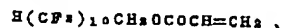
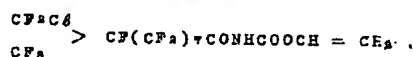
本発明者は、前記の如き融点の範囲に基づいて、サイズ剤の影響を受け難く、無サイズ剤だけでなくサイズ剤にも適用可能であり、更に親水性をも付与し得る紙用親水剤油剤を提供するべく、種々の研究・検討を重ねた結果、本発明を完成したものである。

即ち、本発明は、炭素数3～12個のパーフルオロアルキル基を含有する重合し得る化合物を少なくとも35重量部、塩化ビニリデンを35～60重量部及び一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (但し、式中のRは水素原子又はメチル基を示す)で表わされる化合物を0.5～5重量部の割合で無成単位として含む共重合体よりなる紙用親水剤油剤を新規に提供するのである。

本発明の親水剤油剤は、紙に優れた親水親油性を付与することが出来る。特に、従来品には見られなかつた親水性を付与し得る点に特徴があり、更にサイズ剤の影響を受けにくいので、無サイズ剤だけでなく、サイズ剤にも使用でき、良好な親水親油性を付与し得るものである。



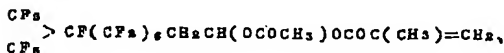
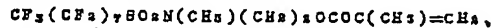
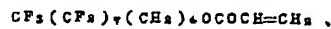
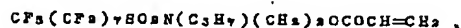
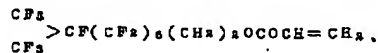
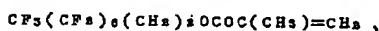
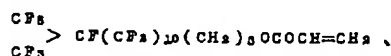
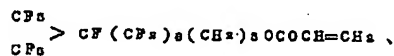
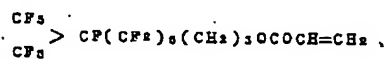
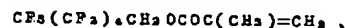
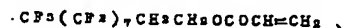
の如き炭素数3～20個のパーフルオロアルキル基を含むアクリレート又はメタクリレートで代表される不飽和エステル類があげられ得る。また、本発明におけるパーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物には、



の如き重合し得る化合物などもあげ得るのであるが、通常は前記の如き末端パーフルオロアルキル基を含有するものの方が望ましい。

本発明において、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表わされる化合物としては、N-メチロールアクリルアミド及びN-メチロールメタクリルアミドがある。これらは、単独でも二重組合せでも使用され得る。かかるアミド類を塩化ビニリデンと組合せて使用することにより、より高融

本発明において、パーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物としては、従来より公知乃至周知の化合物など、特に限定されず種々のものを例示可能である。例えば、



の親油性を示す共重合体を得ることが出来る。

本発明においては、塩化ビニリデンや一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ に相当する化合物との反応性、入手の容易性その他を考慮するならば、パーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物として、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{COOR}^2$ (但し、式中のR'は4～16個の炭素原子をもつ直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基、R'は水素原子又はメチル基、R²は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状又は分岐状のアルケン基を夫々示す)で表わされるアクリレート又はメタクリレートを採用するのが、広範囲な商業的利用及び性能面に対して特に有利であると言える。尚、R²は炭素数6～12個のパーフルオロアルキル基であることが、R²は炭素数2～4個のアルケン基であることが、特に望ましいものである。

本発明における共重合体について、塩化ビニリデンの共重合割合は、共重合体の全無成単位の35～60重量部程度、特に40～50重量部程度が適当である。パーフルオロアルキルが

含有の重合し得る化合物の共重合割合は、少なくとも35重量%、好ましくは45~60重量%程度が適当である。また、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CONHCH}_2\text{OH}$ で表わされる化合物は、通常0.5~5重量%程度、特に1~3重量%程度の共重合割合が採用される。塩化ビニリデンが少ないと親水性の向上効果が認められず、また多いと親水性が低下すると共に、親油性などが損なわれるので望ましくない。而して、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CONHCH}_2\text{OH}$ に相当する化合物の共重合割合が少な過ぎる場合には、親油性向上の効果が不十分になり、また多過ぎると親水親油性能が低下してしまう。

本発明における共重合体には、前記のパーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物、塩化ビニリデン及び一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CONHCH}_2\text{OH}$ に相当する化合物の他に、エチレン、酢酸ビニル、酢化ビニル、塩化ビニル、スチレン、α-メチルスチレン、β-メチルスチレン、アクリル酸とその低級アルキルエステル、メタクリル酸とそ

の低級アルキルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メチロール化ジアセトンアクリルアミド、ベンジルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、アリジニルアクリレート又はメタクリレート、グリシジルアクリレート、無水マレイン酸の如きパーフルオロアルキル基を含まない重合し得る化合物の一種又は二種以上を、共重合体の解成単位として共重合させることも可能である。これらのパーフルオロアルキル基を含まない重合し得る化合物を共重合させることによつて、親水親油性、引裂強さ、耐折強さなどの如々の性質を適当に改善し得るものである。

本発明の共重合体を得るためには、如々の重合反応方式や条件が任意に選択でき、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など各種の重合

方式のいずれをも採用できる。

例えば、共重合しようとするモノマーの混合物を界面活性剤などの存在下に水に乳化させ、反応下に共重合させる方法が採用され得る。反応系には過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、アゾビスイソブチルアミジン-2塩酸塩、過酸化ナトリウム、過酸化アセチル等の重合反応に使用される重合開始剤を添加し得る。また界面活性剤は陰イオン性、陽イオン性、非イオン性あるいは両性の各種乳化剤を使用できる。望ましい界面活性剤は、エチレンオキシドとイソオクタルフエノール、ヘキサデカノール、オレイルアルコール、炭素数12~16のアルカンテオール、炭素数12~18のアルキルアミン等との結合生成物、炭素数12~18のアルキルアミンの酢酸塩、及びオレイルアルコールのリン酸エステルなどを包含する。

かくして得られる本発明の共重合体より成る親水親油剤は、任意の方法で被処理物品に適用され得る。例えば水性乳濁液のものである場合

には、固形分濃度が0.1~2%になるように原液を水で希釈し、サイズプレスまたはタブサイズで原紙を浸漬処理するか、カレンダーロールや種々のロールコーターを用いて塗工し、60~120℃で乾燥することにより親水親油加工紙が得られる。又必要ならば適当なるサイズ剤と共に適用してもよい。

次に本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものではない事は勿論である。

以下の実施例中に示す親水性、親油性については、次の様な尺度で示してある。すなわち親水性は、JIS P-8137による親水度(下記第1表参照)をもつて表わし、親油性は第2表に示した配合率を用いる TAPPI RC-338 による親油度で表わしてある。

第 1 表

撥水度	結 果
R ₀	逆戻した跡であつて一様な輪を示すもの
R ₁	逆戻した跡であつて水漬よりわずかに狭い輪を示すもの
R ₂	逆戻した跡であるが、ところどころ切れていて、明らかに水漬より狭い輪を示すもの
R ₃	跡の半分がぬれているもの
R ₄	跡の1/4は長く伸びた水漬によつてぬれているもの
R ₅	跡の1/4以上は球形の小漬が散在しているもの
R ₆	ところどころに球形の小漬が散らばるもの
R ₇	完全にところがり落ちるもの

第 2 表

撥油度	ひまし油	トルエン	n-ヘプタン
1	100 vol%	0 vol%	0 vol%
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55

第 3 表

	撥水撥油剤	撥油性	撥水性
実施例1	CH ₂ =CHCOOC ₈ H ₁₇ 60%と VAc 38%とN-MAM 2%の共 重合体	10	R ₀
実施例2	CH ₂ =CHCOOC ₈ H ₁₇ 50%と VAc 48%とN-MAM 2%の共 重合体	10	R ₀
実施例3	CH ₂ =CHCOOC ₈ H ₁₇ 40%と VAc 58%とN-MAM 2%の共 重合体	9	R ₀
実施例4	CH ₂ =CHCOOC ₈ H ₁₇ 40%と VAc 58%とN-MAM 2%の共 重合体 (n=6, 8, 10, 12が0.5:3:2:1) 50%とVAc 47%とN-MAM 3%の共重合体	11	R ₇
比較例1	市販品A	7	R ₀
比較例2	市販品B	6	R ₀

注) VAcは.....塩化ビニリデン

N-MAM.....N-メチロールアクリルアミド

特開 昭51-133511(4)

実施例1~4及び比較例1~2

第3表に示した本発明による撥水撥油剤及び市販品を水で希釈して濃度0.2%の乳濁液を調製した。原紙として無サイズクラフト紙(秤量60g/m²)を用い、サイプレスで処理して含浸率90%に含浸させ、写真用ドラム乾燥器を用いて100℃で30秒間乾燥した。処理紙を65%湿度で一晩調湿してから撥油性と撥水性を測定した。結果を第3表に示す。

実施例5~8及び比較例3~6

本発明による撥水撥油剤及び本発明品以外の撥水撥油剤を水90%とインプアノール10%の混合溶液で希釈して濃度0.3%の乳濁液を調製した。原紙として大昭和製紙製のサイズ紙であるオリンパス(秤量50g/m²)を用い、実施例1と同様の処理を行ない撥油性と撥水性を測定した。結果を第4表に示してある。

第 4 表

	撥水撥油剤	撥油性	撥水性
実施例5	CH ₂ =CHCOOC ₈ H ₁₇ 60%と VAc 38%とN-MAM 2%の共 重合体	10	R ₁₀
実施例6	CH ₂ =CHCOOC ₈ H ₁₇ 60%と VAc 38%とN-MAM 2%の共 重合体	10	R ₁₀
実施例7	CH ₂ =CHCOOC ₈ H ₁₇ 60%と VAc 38%とN-MAM 1%の共 重合体	10	R ₁₀
実施例8	CH ₂ =CHCOOC ₈ H ₁₇ 40%と VAc 57%とN-MAM 3%の共 重合体	8	R ₁₀
比較例3	CH ₂ =CHCOOC ₈ H ₁₇ 30%と VAc 68%とN-MAM 2%の共 重合体	4	R ₀
比較例4	CH ₂ =CHCOOC ₈ H ₁₇ 60%と VAc 40%の共重合体	4	R ₇
比較例5	市販品A	2	R ₀
比較例6	市販品B	2	R ₀

5. 添附書類の目録

(1) 明細書 1通

~~図面~~ 1通

(2) 委任状 1通

6. 前記以外の発明者、および代理人

(1) 発明者

住所 神奈川県横浜市 ^{カナガワケンイナバ} 神奈川区三枚町 543
氏名 山 口 仁

(2) 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町 6 番地 5 号

第二岡田ビル

氏名 弁理士(7284) 萩 原 亮 一

